

#4
mp
1/4/01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re the Application of:

BARBARELLA et al.

Serial No.: 09/540,659

Filed: March 31, 2000

Atty. File No.: 3797IN-1

For: "LUMINESCENT ORGANIC
MATERIAL FOR LIGHT-EMITTING
DEVICES"

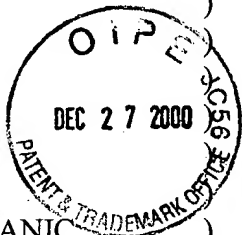
Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

) Group Art Unit:

) Examiner:

) SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT
) AND CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY



CERTIFICATE OF MAILING

I HEREBY CERTIFY THAT THIS CORRESPONDENCE IS
BEING DEPOSITED WITH THE UNITED STATES
POSTAL SERVICE AS FIRST CLASS MAIL IN AN
ENVELOPE ADDRESSED TO THE ASSISTANT
COMMISSIONER OF PATENTS, WASHINGTON, DC
20231 ON 12-19-00

SHERIDAN ROSS P.C.

BY: *Janice Mewer*

Enclosed is a certified copy of Italian Patent Application No. BA99 A 000010 filed April 1, 1999 to support the previous claim of foreign priority benefits under 35 U.S.C. § 119 in connection with the above-identified application.

Respectfully submitted,

SHERIDAN ROSS P.C.

By: *Joseph E. Kovarik*

Joseph E. Kovarik
Registration No. 33,005
1560 Broadway, Suite 1200
Denver, Colorado 80202-5141
(303) 863-9700

Date: 12/19/00



MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per INV. IND.

N. EA99 A 000010

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

Giorgio Rossetti



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ISTITUTO NAZIONALE PER LA FISICA DELLA MATERIA
Residenza GENOVA codice 02790810101
2) Denominazione _____
Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome LAFORGIA DOMENICO cod. fiscale LFRDNC51H22A662C
denominazione studio di appartenenza STIM ENGINEERING
via GARRUBA n. 3 città BARI cap 70122 (prov) BA

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____

gruppo/sottogruppo _____

OLIGOTIOFENI MODIFICATI CON ALTA EFFICIENZA QUANTICA DI LUMINESCENZA PER LEDsORGANICIANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SÌ ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) BARBARELLA GIOVANNA 3) ZAMBIANCHI MASSIMO
2) FAVARETTO LAURA 4) CINGOLANI ROBERTO

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1) _____
2) _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 08 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) 2 PROV n. tav. 01 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) 1 RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 4) 0 RIS designazione inventore
Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale lire

TRECENTOQUINDICIMILA

obbligatorio

COMPILATO IL 01 04 1999 FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)CONTINUA SINO SIDEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SINO SI

SCIOGLIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____

confronta singole priorità

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

Bari

codice _____

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

BA99A000010

Reg. A

L'anno millenovecento

novantanove

il giorno

uno

del mese di

aprile

il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredate di n. _____ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE



L'UFFICIALE ROGANTE

Anna Rizzo

N.G.

E. INVENTORI DESIGNATI

F. PRIORITÀ

[illegible]

FIRMA DEL RICHIEDENTE (1)

SPAZIO RISERVATO ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

NUMERO DOMANDA

BA 99 A 000010

REG. A

DATA DI DEPOSITO

01/04/1999

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione

ISTITUTO NAZIONALE PER LA FISICA DELLA MATERIA

Residenza

GENOVA

D. TITOLO

OLIGOTIOFENI MODIFICATI CON ALTA EFFICIENZA QUANTICA DI LUMINESCENZA PER
LEDs ORGANICI.

Classe proposta (sez./cl./scl/)

/ /

(gruppo/sottogruppo)

/ /

L. RIASSUNTO

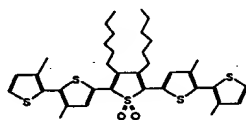
Molecole di Oligotiofene modificate con un nuovo metodo di funzionalizzazione che permette un'ampia modulazione dell'energia di emissione, dal blu al vicino infrarosso con alta efficienza quantica di emissione. Per mezzo di tale risultato é possibile definire una nuova classe di diodi organici emettitori di luce modulabili in lunghezza d'onda con alta efficienza di luminescenza.

M. DISEGNO

Tabella 1

	Efficienza emissione	Conducibilità elettrica	Degradazione	Processabilità	Accordabilità in λ
Tiofene	bassa	buona	no	facile	Si
PPV	alta	bassa	si	Incapsulamento + contatti	Debole
Alq3	alta	bassa	debole	Incapsulamento +contatti	no

Fig.1



BA 99 A 000010

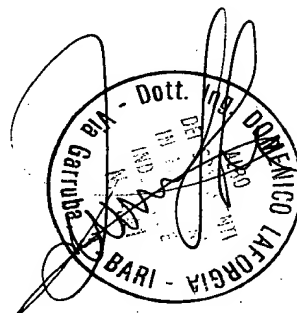


Descrizione tecnica sintetica dell'invenzione industriale dal titolo:

Oligotiofeni modificati con alta efficienza quantica di luminescenza per LEDs organici

Dell'Istituto Nazionale di Fisica della Materia, di nazionalità
5 italiana, a mezzo mandatario studio ing. Domenico LAFORGIA
ed elettivamente domiciliato agli effetti di legge in Bari, Via
Garruba n. 3.

10 Molecole di Oligotiofene modificate con un nuovo metodo di
funzionalizzazione che permette un'ampia modulazione
dell'energia di emissione, dal blu al vicino infrarosso con alta
efficienza quantica di emissione. Per mezzo di tale risultato è
possibile definire una nuova classe di diodi organici emettitori di
luce modulabili in lunghezza d'onda con alta efficienza di
15 luminescenza.





Descrizione tecnica dell'invenzione industriale dal titolo:

Oligotiofeni modificati con alta efficienza quantica di luminescenza per LEDs organici

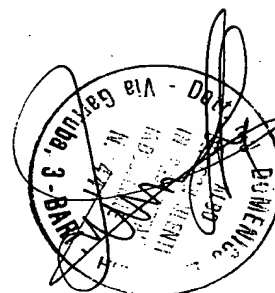
Dell'Istituto Nazionale di Fisica della Materia, di nazionalità
5 italiana, a mezzo mandatario studio ing. Domenico LAFORGIA
ed elettivamente domiciliato agli effetti di legge in Bari, Via
Garruba n. 3.

Forma oggetto del presente trovato un oligomero del tiofene
10 modificato con un nuovo metodo di funzionalizzazione che
permette un'ampia modulazione dell'energia di emissione, dal blu
al vicino infrarosso con alta efficienza quantica di emissione.

Già noti presso lo stato della tecnica, tra i materiali coniugati, gli
oligomeri del tiofene si sono rivelati interessanti negli ultimi anni
15 per la loro facile funzionalizzazione e per la loro stabilità nello
stato neutro, drogato p e perfino drogato n. Films sottili di
oligomeri fino a sei anelli tiofenici e funzionalizzati nelle posizioni
terminali con lunghe catene alchiliche mostrano le più alte
mobilità di portatori di carica mai misurate per composti organici.

20 Questo rende tali materiali eccellenti candidati per futuri
dispositivi elettronici completamente in plastica, non richiedenti
né contatti metallici né incapsulamento per prevenire il
deterioramento. Transistor ad Effetto di Campo ad alta efficienza
basati su questi materiali sono stati infatti già costruiti e descritti.

25 Il grosso svantaggio delle applicazioni già note è costituito dal



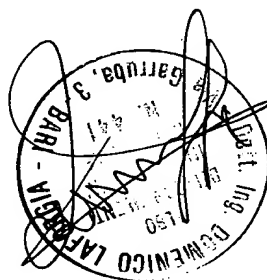


fatto che, gli oligomeri del tiofene non mostrano buona efficienza di emissione nello stato solido, impedendo la loro applicazione in economici e flessibili LEDs di plastica. L'origine fisica di questa bassa efficienza è collegata all'organizzazione supramolecolare del materiale nello stato solido che favorisce la migrazione degli eccitoni verso siti disattivanti.

Per l'applicazione specifica ai LEDs, altri materiali organici quali PPV e Alq3 sono stati considerati finora più promettenti nonostante essi presentino importanti problemi quali la degradazione (richiedente l'incapsulamento), la bassa conducibilità (richiedente contatti metallici) e, infine, la difficoltà di modulare il colore dell'emissione luminosa.

Il trovato oggetto della presente invenzione risolve i problemi tecnici sopra menzionati in quanto trattasi di un nuovo metodo per ottenere la più alta efficienza quantica assoluta finora misurata in materiali basati sul tiofene nello stato solido, caratterizzato dalla funzionalizzazione dello zolfo dell'anello tiofenico con atomi di ossigeno e dall'inserimento di alcuni sostituenti alchilici per evitare la formazione di strutture planari o parzialmente planari.

Questi ed altri vantaggi appariranno nel corso della descrizione dettagliata dell'invenzione che farà riferimento specifico alla tavola 1/1 nella quale si mostra una tabella comparativa con materiali organici competitivi e si rappresenta uno schema realizzativo di un pentamero rappresentativo del tutto esemplificativo e non limitativo.





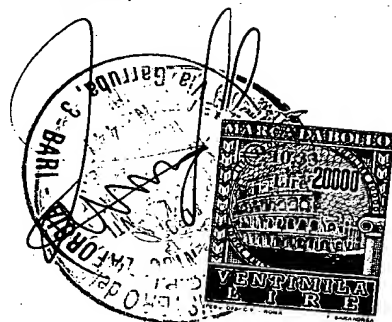
Molecole basate sul tiofene possono essere ingegnerizzate in maniera opportuna controllando la lunghezza della catena e inserendo alcuni gruppi funzionali, al fine di modulare la gap HOMO-LUMO dal blu al rosso, determinando un'ampiezza di
5 modulabilità della luce emessa senza precedenti. L'incremento dell'efficienza quantica dei materiali basati sul tiofene può essere vantaggiosamente applicato per definire una nuova generazione di emettitori di luce organica aventi le seguenti proprietà:

- ampia modulabilità spettrale
- 10 - mancanza di degradazione nel tempo, evitando la necessità dell'incapsulamento
- dispositivi completamente di plastica (senza contatti metallici) adatti per tecnologie su substrati di plastica.

Nella tabella riportata nella tav. 1/1 si fornisce una comparazione
15 con materiali organici competitivi.

Il trovato oggetto della presente invenzione riguarda un nuovo metodo per ottenere la più alta efficienza quantica assoluta finora misurata in materiali basati sul tiofene nello stato solido. I valori
20 ottenuti (>36%) sono comparabili e perfino più alti di quelli di altri materiali organici luminescenti che sono correntemente sotto investigazione per applicazioni in dispositivi organici elettroluminescenti.

Il metodo è basato sulla funzionalizzazione dello zolfo dell'anello tiofenico con atomi di ossigeno (al fine di modificare le energie
25 dell'HOMO e del LUMO e facilitare l'iniezione di carica) e





sull'inserimento di alcuni sostituenti alchilici per evitare la formazione di strutture planari o parzialmente planari (al fine di evitare π, π stacking), determinando un'efficienza di elettroluminescenza senza precedenti. Questo è schematizzato nella fig.1 per un pentamero rappresentativo.

L'inserimento di un unità non aromatica thienyl-S,S-dioxide nello scheletro di un oligotiofene non modifica il carattere degli orbitali di frontiera ma decresce la loro energia e quella del LUMO più di quella dell'HOMO. Come risultato, gli oligomeri contenenti un'unità di thienyl-S,S-dioxide sono caratterizzati da una affinità elettronica molto maggiore e da potenziali di ossidazione leggermente più alti di quelli delle loro controparti completamente aromatiche. Questo determina un sostanziale aumento della capacità di iniezione elettronica del composto, con un forte impatto sulle prestazioni elettriche del dispositivo.

Inoltre, gli atomi di ossigeno modificano le proprietà di autorganizzazione delle molecole nello stato solido. L'impacchettamento molecolare di queste nuove molecole è caratterizzato infatti dalla presenza di separazioni di Van der Waals estremamente corte, tutte coinvolgenti gli atomi di ossigeno. Il particolare impacchettamento molecolare causato dalla presenza degli atomi di ossigeno porta a un forte aumento dell'efficienza quantica dei films di Thiofene.

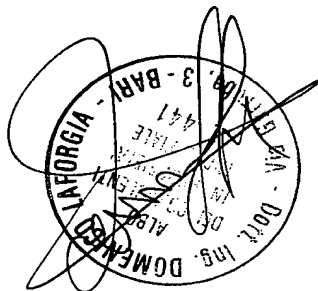
Il metodo proposto permette pertanto di realizzare tutte le modificazioni necessarie per ottimizzare le proprietà elettroniche e





la morfologia dei tiofeni nello stato solido richiesti nelle applicazioni per LEDs. L'inserimento di sostituenti alchilici per evitare la formazione di strutture planari o parzialmente planari (per evitare π, π stacking) e la funzionalizzazione dello zolfo dell'anello tiofenico con atomi di ossigeno (per modificare le energie del LUMO e dell'HOMO e facilitare l'iniezione di carica) portano a un'efficiente foto ed elettroluminescenza. Inoltre il controllo del colore dell'emissione di foto ed elettroluminescenza dipende dal grado di distorsione molecolare che può essere
10 ottenuta cambiando la natura dei sostituenti.

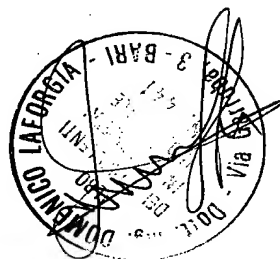
In questo modo si può prevedere l'applicazione di una nuova generazione di films di tiofene in LEDs modulabili in colore, di alta efficienza, operanti a basse correnti e senza rilevanti problemi di stabilità chimica.





RIVENDICAZIONI

- 1) Oligotiofeni modificati con alta efficienza quantica di luminescenza per LEDs organici, caratterizzati dalla funzionalizzazione dello zolfo dell'anello tiofenico con atomi di ossigeno e dall'inserimento di alcuni sostituenti alchilici per evitare la formazione di strutture planari o parzialmente planari.
- 2) Oligotiofeni modificati secondo la rivendicazione 1, caratterizzati dal fatto che detta funzionalizzazione dello zolfo dell'anello tiofenico con atomi di ossigeno consente di incrementare l'affinità elettronica della molecola per assicurare migliore iniezione elettronica; incrementare il potenziale di ionizzazione per rendere la molecola più stabile nei confronti nell'azione di acqua e ossigeno; modulare le energie dell'HOMO e del LUMO e la gap di energia HOMO-LUMO mediante l'appropriata alternanza di anelli tiofenici modificati e non; ottenere un lumoforo più efficiente dell'anello aromatico di tiofene.
- 3) Oligotiofeni modificati secondo una delle rivendicazioni precedenti caratterizzati dal fatto che l'inserimento di un anello tiofenico funzionalizzato con atomi di ossigeno come lumoforo dentro oligotiofeni di appropriata lunghezza e simmetria consentono di mantenere o incrementare la sua efficienza quantica intrinseca di luminescenza; modulare la





lunghezza d'onda della luce emessa.

4) Oligotiofeni modificati secondo una delle rivendicazioni precedenti caratterizzati dal fatto che detta funzionalizzazione di molecole di oligotiofene modificate mediante l'inserimento di appropriati sostituenti alchilici consente di evitare la formazione di interazioni π, π stacking e la formazione di strutture planari o parzialmente planari nei films di oligotiofene.

5) Tiofene e oligotiofeni modificati caratterizzati dal fatto di essere utilizzati come materiali attivi in emettitori ad alta efficienza modulabili in lunghezza d'onda d'emissione (Lasers e LEDs)

6) Tiofene e oligotiofeni modificati caratterizzati dal fatto di essere utilizzati come contatti e iniettori di carica in emettitori di luce organici ad alta efficienza e modulabili in lunghezza d'onda.

7) Oligotiofeni modificati con alta efficienza quantica di luminescenza per LEDs organici, secondo una delle rivendicazioni precedenti caratterizzato da quanto descritto ed illustrato nella tavola allegata, il cui insieme e i cui componenti possono essere anche di forma e dimensioni diverse.

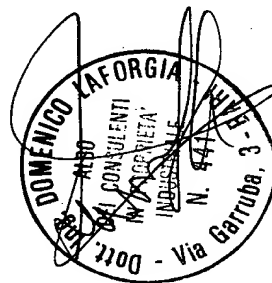
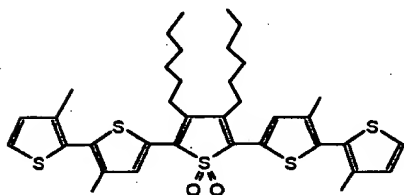




Tabella 1

	Efficienza emissione	Conducibilità elettrica	Degradazione	Processabilità	Accordabilità in λ
Tiofene	bassa	buona	no	facile	Si
PPV	alta	bassa	si	Incapsulamento + contatti	Debole
Alq3	alta	bassa	debole	Incapsulamento +contatti	no

Fig.1



This Page Blank (uspto)